

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17145

(P2000-17145A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

| | | | |
|---------------------------|------|---------------|--------------------------|
| (51) Int. CL ¹ | 識別記号 | F I | サーチコード ¹ (参考) |
| C 0 8 L 61/06 | | C 0 8 L 61/06 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/55 | | C 0 8 K 5/55 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-194487

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998. 6. 30)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 岡 渉

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 織原 保

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

Fターム (参考) 4J002 C0031 C0041 C0051 C0061

E0186 EY017 EZ007 FD010

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料

(57) 【要約】

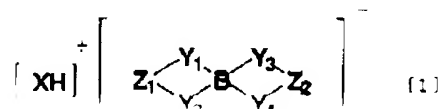
【課題】 硬化時間をより短縮できる熱硬化性樹脂組成物、およびこれを用いた成形材料を提供する。

【解決手段】 (a) エポキシ型フェニール樹脂、

(b) ヘキサメチレンテトラミン、(c) 一般式〔1〕

で表されるオニウムホレートを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



【化1】の式は、

Xは、H、R、またはR'を表す。

Rは、環状または非環状の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または環状または非環状の脂肪族炭化水素基に置換基が結合した炭化水素基を表す。

R'は、環状または非環状の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または環状または非環状の脂肪族炭化水素基に置換基が結合した炭化水素基を表す。

Y₁、Y₂、Y₃は、同一分子内の置換基Y₁、Y₂、Y₃がホウ素原子と結合してテトラホレート構造を形成するものである。Z₁、Z₂は、同一分子内の置換基Y₁、Y₂、Y₃がホウ素原子と結合してテトラホレート構造を形成するものである。Z₁、Z₂は、同一分子内の置換基Y₁、Y₂、Y₃がホウ素原子と結合してテトラホレート構造を形成するものである。

(2)

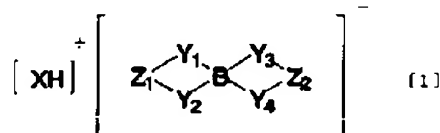
特開2000-17145

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)ノボラック型フェノール樹脂、
(b)ヘキサメチレンテトラミン、及び(c)一般式
〔1〕で表されるオニウムホレートを含む成分とする熱
硬化性樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中 Xは複素環式含窒素化合物を表す。また、式中Z₁は芳香族 または環式脂肪族で、Y₁、Y₂は1価のプロトン供与性置換基がプロトン放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y₁、Y₂がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。式中Z₂は芳香族 または環式脂肪族で、Y₃、Y₄は1価のプロトン供与性置換基がプロトン放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y₃、Y₄がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項2】一般式〔1〕で表されるオニウムホレートの置換基Y₁、-Z₁、-Y₂及びY₃、-Z₂、-Y₄が分子内にカルボキシ基を少なくとも2個有するカルボン酸がプロトン放出してなる基、分子内にカルボキシ基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有するカルボン酸がプロトン放出してなる基、または分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボキシ基を有さないフェノール化合物がプロトン放出してなる基である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】一般式〔1〕で表されるオニウムホレートにおいてXで表される複素環式含窒素化合物がシアザビシクロアルケン類の中から選ばれる1種であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】一般式〔1〕で表されるオニウムホレートにおいてXで表される複素環式含窒素化合物がイミダゾール類の中から選ばれる1種であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】一般式〔1〕で表されるオニウムホレートにおいてXで表される複素環式含窒素化合物がヘキサメ

2

熱したときに速やかに硬化し良好な成形性、及び高品質の成形品を与えることができる熱硬化性樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フェノール樹脂成形材料は耐熱性、耐久性、電気的性能、機械的性能が優れているため、自動車用部品、電子・電気用部品、機械用部品、また厨房用部品など幅広く利用されている。これらの成形材料を成形する際の成形時間は生産コストに大きな影響を及ぼす。すなわち、硬化時間を現状と比較し短縮すれば、生産ラインのハイサイクル化を達成することができ、作業性が向上し、生産コストを低くできるということである。従来、フェノール樹脂成形材料の硬化時間を短縮するために熱硬化性樹脂の組成物の様々な改良がなされてきた。フレンステット酸を添加するという方法は硬化性向上の一側であり、ある程度の硬化時間の短縮は達成できるものの、さらなる硬化性の向上が必要とされている。

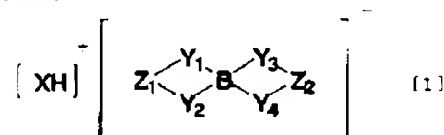
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は優れた硬化性を有する熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料に関するものである。さらに詳しくは本発明は、成形時に加熱したときに速やかに硬化し良好な成形性、及び高品質の成形品を与えることが可能である熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料について鋭意検討をすすめた結果、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は(a)ノボラック型フェノール樹脂、(b)ヘキサメチレンテトラミン、及び(c)一般式〔1〕で表されるオニウムホレートを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料である。

【化1】



(ただし、式中 Xは複素環式含窒素化合物を表す。また、式中Z₁は芳香族 または環式脂肪族で、Y₁、Y₂は1価のプロトン供与性置換基がプロトン放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y₁、Y₂がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。式中Z₂は芳香族 または環式脂肪族で、Y₃、Y₄は1価のプロトン供与性置換基がプロトン放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y₃、Y₄がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は互いに同一でも異なってもよい。)

【0007】

【発明の効果】本発明は優れた硬化性を有する熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料に関するものである。さらに詳しくは本発明は、成形時に加熱したときに速やかに硬化し良好な成形性、及び高品質の成形品を与えることが可能である熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料について鋭意検討をすすめた結果、本発明を完成するに至った。

形材の成形時間を短縮するため、ブレンステッド酸等の硬化促進効果を有する触媒を添加することは一般に行われているが、さらなる硬化性の向上が必要とされている。本発明においてはこのような課題を解決するため、硬化促進効果を有する触媒について鋭意検討した結果、一般式〔１〕で表されるオニウムボレートを用いることにより解決できた。

【０００６】本発明で用いるノボラック型フェノール樹脂（ａ）は、フェノール類とホルムアルデヒド類との反応で得られる通常のノボラック型フェノール樹脂類が用いられる。該当するノボラック型フェノール樹脂のフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ナフトール、ｐ－tertブチルフェノール、ビスフェノールＡ、レゾルシノールなどの１価ならびに多価フェノール類、及びそれらの置換体の１種、または２種以上を例示することか出来る。一方、該当するホルムアルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどを例示することが出来る。また、本発明のノボラック型フェノール樹脂は芳香族炭化水素樹脂、シメトキシパラキシレン、シシクロペンタジエンなどで適宜変性した物を用いることかできる。

【０００７】本発明で用いるヘキサメチレンテトラミン（b）はノボラック型フェニール樹脂１００重量部に対してヘキサメチレンテトラミンを好ましくは７～３０重量部より好ましくは１２～２０重量部配合する。７重量部以下の場合には架橋密度が低くなり、３０重量部以上の場合には過剰のヘキサメチレンテトラミンが架橋反応を阻害し架橋密度が低下し物性に悪影響を及ぼす。

【0008】本発明で用いるオニウムホレートは前記の
 ような一般式〔1〕で表される。式中Xは複素環式含窒
 素化合物を表し、プロトンが付加してオニウムカチオン

〔HX〕⁺を形成する。このような化合物の例としては、例えばシアサヒシクロアルカン類、イミタソール類、イミタソニン類、オキサソニン類、オキサソール類、ヒロール類、チアソール類、ピリン類、ピラジン類、モルホリン類、ピリタジン類、ピリマジン類、ピラゾール類、キノキサリン類、キノソリン類、フタロシン類、キノリン類、プリン類、インドアソール類、インドール類、インドラジン類、フェナジン類、フェナルジン類、フェニチアジン類、ヒロリン類、インドリン類、ピロリン類、ピバチン類、ピロリン類等の化合物を、

(1) $\alpha = \beta$ のとき、 $1/\alpha - 1/\beta$ はゼロであるから、(4)・(4)
 (2) $\alpha < \beta$ のとき、 $1/\alpha - 1/\beta$ は正であるから、(5)・(4)
 (3) $\alpha > \beta$ のとき、 $1/\alpha - 1/\beta$ は負であるから、またイミタゾール
 塩の生成は、 H^+ と OH^- の濃度の積が一定になるまで、 H^+

—4メチルイミダゾール 2—フェニル—4メチルイミ
ダゾール、1—ベンジルイミダゾール 2—シアノイミ
ダゾール等を掌びることができる。その他ヘキサメチレ
ンテトラミンも有効である。

【0009】本発明の一般式〔1〕で置換基 $Y_1-Z_1-Y_2$ および $Y_3-Z_2-Y_4$ を与えるプロトン供与体 $HY_1-Z_1-Y_2$ および $HY_3-Z_2-Y_4$ としては、カルボン酸やフェノール化合物、または多価アルコール類が含まれる。これらのプロトン供与体の中でも特に分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸か、または分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸か、または分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボキシル基を有さないフェノール化合物が好ましく、また2個の置換基 Y_1 と Y_2 および Y_3 と Y_4 は、互いにそれぞれ隣接していることから好ましい。分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸の例としてはフタル酸、1, 8-ナフタル酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸の例としてはサリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、4-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、2, 2'-ビフェノール-4-カルボン酸等、また分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボキシル基を有さないフェノール化合物の例としては、カテコール、レゾルシノール、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール等を挙げることかできる。上記化合物が一例として挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0010】本発明の請求項1～5記載の熱硬化性樹脂組成物において、オニウムボレート(c)のノボラック型フェニール樹脂(g)に対する配合量は、ノボラック型フェニール樹脂100重量部に対して0.01～20重量部であることが望ましい。オニウムボレート(c)のノボラック型フェニール樹脂に対する配合量が20重量部より大きくなると硬化性は優れるものの熱安定性が低下し、成形不可能となる。一方、オニウムボレート(c)のノボラック型フェニール樹脂(g)に対する配合量が0.01重量部より小さくなると満足な速硬化性は得られず、成形不可能となる。

用をわけて、二つの配線線を併用することから、大々的
である。

【0011】本発明の成形材料に用いる充填材としては、
材料として、(ア)セラミックス粉体物、樹脂生性増粘剤
粉末、(イ)炭素系粉体物、有機重合体、無機重合

(4)

特開2000-17145

5

6

ナ、水酸化アルミニウム、ガラス、タルク、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、カーボン等の無機質の粉末のもの、ガラス繊維、カーボン繊維などの無機質繊維が用いられ、これらの1種、または2種以上を用いることができる。これらの充填材は樹脂（ノボラック型フェノール樹脂+ヘキサメチレンテトラミン+オニウムホレート）100重量部に対して25～150重量部配合して用いられる。また、成形材料の製造方法としては、加熱ロール等フェノール樹脂成形材料に一般的に用いられる装置により、混練して製造する。

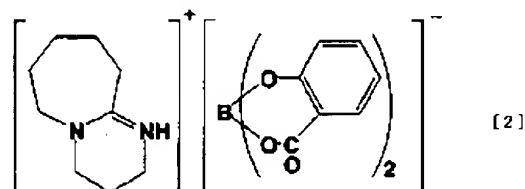
【0012】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明す*

* 本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0013】「実施例1」ノボラック型フェノール樹脂（数平均分子量810）100重量部に対し、ヘキサメチレンテトラミンを16重量部添加し、硬化促進剤として化学式〔2〕で表されるDBU-BSAを8重量部加えて、充填材として木粉と熱硬化性樹脂硬化粉末を配合し、加熱ロールにより混練して、熱硬化性樹脂成形材料を得た。この熱硬化性樹脂成形材料をトランスファー成形によりテストピースを作成し、硬化特性を測定した。

【化2】



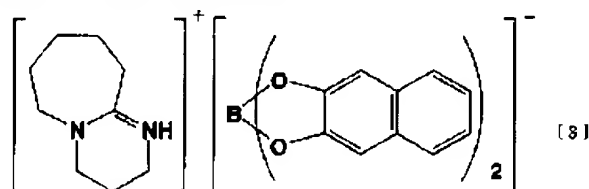
DBU-BSA

【0014】「実施例2」実施例1の硬化促進剤DBU-BSA、8重量部に替え、硬化促進剤として化学式〔3〕で表されるDBU-BDHN、8重量部加えた

以外は、全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を

※料を得、トランスファー成形によりテストピースを作成し、硬化特性を測定した。

【化3】



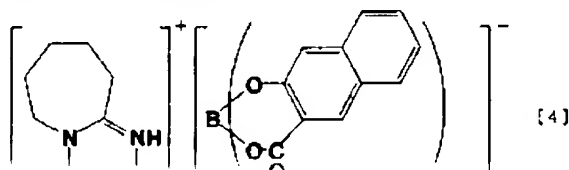
DBU-BDHN

【0015】「実施例3」実施例1の硬化促進剤DBU-BSA、8重量部に替え硬化促進剤として化学式〔4〕で表されるDBU-BHNA、9重量部加えた以外

は全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を

★得、トランスファー成形によりテストピースを作成し、硬化特性を測定した。

【化4】



〔4〕

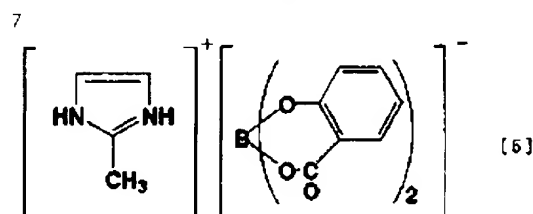
【0016】「実施例4」実施例1の硬化促進剤DBU-BSA、8重量部に替え硬化促進剤として化学式〔5〕で表されるDBU-BSA、6重量部加えた以外は、全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を

トランスファー成形によりテストピースを作成し、硬化特性を測定した。

【化5】

(5)

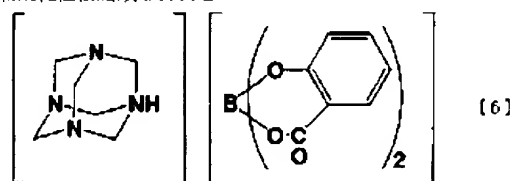
特開2000-17145



[6]

2MZ-BSA

【0017】「実施例5」実施例1の硬化促進剤DBU *得 トランスファー成形によりテストピースを作成し、
-BSA、8重量部に替え硬化促進剤として化学式(6) 10 硬化特性を測定した。
で表されるHEXA-BSA、7、8重量部加えた以外 【化6】
は全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を *



HEXA-BSA

【0018】「比較例1」ノボラック型フェノール樹脂
(数平均分子量810) 100重量部に対し、ヘキサメ
チレンテトラミンを16重量部を加えて、充填材として
木粉と熱硬化性樹脂硬化物粉末を配合し、加熱ロールに
より混練して 熱硬化性樹脂組成物を得た。この成形材
料をトランスファー成形によりテストピースを作成し、
硬化特性を測定した。

【0019】「比較例2」比較例1に サリチル酸5、
1重量部、ホウ酸1、1重量部を更に添加した以外は全
て比較例1と同様にして 熱硬化性樹脂組成物を得た。 30
この成形材料をトランスファー成形によりテストピース
を作成し、硬化特性を測定した。

【0020】「比較例3」比較例2のサリチル酸 5、
1重量部に替え2、3-ジヒドロキシナフトレン 5、
9重量部とした以外は全て比較例2と同様にして熱硬化
性樹脂成形材料を得、トランスファー成形によりテスト
ピースを作成し、硬化特性を測定した。

【0021】「比較例4」比較例2のサリチル酸 5、

1重量部に替え2-ヒドロキシナフトエ酸を6、9重量
部とした以外は全て比較例2と同様にして熱硬化性樹脂
成形材料を得、トランスファー成形によりテストピース
を作成し、硬化特性を測定した。

【0022】各実施例および比較例により得られた成形
材料についての硬化特性は以下の方法により測定した。

【0023】(1) ハーコル硬度：トランスファー成形
にて175℃で20秒後にテストピースを金型から取り
出し、取り出したあと10秒後のテストピース表面の硬
度をハーコル硬度計935型を用いて測定した。

(2) 曲げ強さ：トランスファー成形にて175℃で1
80秒間硬化させ、JIS-K-6911に準じて常温
(25℃雰囲気下)、120℃雰囲気下において測定し
た。

【0024】実施例1～5及び比較例1～4で得られた
熱硬化性組成物の特性を表1に示す。

【表1】

(6)

特開2000-17145

9

10

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-------------|------------------|------|------|------|------|------|
| 組成 (重量部) | ノボラック型フェノール樹脂 | 100 | ← | ← | ← | ← |
| | ヘキサメチレンテトラミン | 16 | ← | ← | ← | ← |
| | 充填剤(木粉等) | 100 | ← | ← | ← | ← |
| | DBU-BSA | 8.0 | | | | |
| | DBU-BDHN | | 8.8 | | | |
| | DBU-BHNA | | | 9.8 | | |
| | 2MZ-BSA | | | | 6.7 | |
| 特性 | HEXA-BSA | | | | | 7.8 |
| | バーコル硬度 | 68 | 66 | 65 | 67 | 78 |
| | 曲げ強度(常温) (MPa) | 102 | 98 | 100 | 105 | 110 |
| | 曲げ強度(120℃) (MPa) | 63 | 64 | 62 | 60 | 66 |

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|-------------|------------------|------|------|------|------|
| 組成 (重量部) | ノボラック型フェノール樹脂 | 100 | ← | ← | ← |
| | ヘキサメチレンテトラミン | 16 | ← | ← | ← |
| | 充填剤(木粉等) | 100 | ← | ← | ← |
| | サリチル酸 | | 6.1 | | |
| | 2,3-ジヒドロキシナフレン | | | 5.9 | |
| | 2-ヒドロキシナフトール | | | | 6.9 |
| | ホウ酸 | | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 特性 | バーコル硬度 | 35 | 44 | 41 | 42 |
| | 曲げ強度(常温) (MPa) | 97 | 99 | 98 | 95 |
| | 曲げ強度(120℃) (MPa) | 67 | 53 | 55 | 52 |

【0025】表1から、実施例1～5に示した本発明の熱硬化性樹脂組成物はバーコル硬度を比較すると、比較例1の従来の熱硬化性樹脂組成物と比較して短時間で優れた表面硬度、つまり速硬化性を有することはもちろん、実施例1～5と系内に同モル数の酸成分を含有するように配合した比較例2～4と比較しても優れた硬化性を有することがわかる。これは、従来のように酸成分を単独で添加する方法より一般式〔1〕で示されるような

また、酸成分を添加した比較例2～4の120℃における曲げ強度は比較例1と比べ低下しているが、オニウムホレートを追加した実施例1～5は同等である。

【0026】

【発明の効果】上記の実施例からも明らかなように、本発明によって得られる熱硬化性樹脂組成物は硬化性の向上に極めて優れており、本発明の熱硬化性樹脂組成物を利用すれば成形時における硬化時間の短縮が可能であり、生産ラインのハイサイクル化を達成できる。

〔化1〕

